UEBER

DIE CONSTITUTION

DER

METAWOLFRAMSÄURE UND IHRER SALZE.

INAUGURAL - DISSERTATION

VERFASST UND DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG I. B.

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

VORGELEGT VON

CARL FRIEDHEIM

AUS

BERLIN.

1882

DRUCK VON E. STREISAND.
Berlin C., Spandauer-Strasse 76.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550801_0095

Die Wolframsäure bildet eine grosse Reihe von Salzen, bei deren Mehrzahl das Verhältniss des Sauerstoffgehaltes der Base zu dem der Säure ein sehr complicirtes ist.

Das einfachste Verhältniss von 1 : 3 zeigt eine Klasse von Salzen, die von allen am besten definirt sind und zu denen die in der Natur sich findenden Wolframite gehören, die sich auch auf künstlichem trocknem Wege in den natürlichen analogen Kristallformen herstellen lassen. (Geuther und Forsberg,[1]) Debray[2]) Schultze.[3])

Diese Gruppe wird allgemein als der normale Typus der wolframsauren Salze angenommen und dementsprechend die Zusammensetzung der Säure durch die Formel H_2WO_4 ausgedrückt.

Ausser diesen normalen wolframsauren Salzen existiren noch solche mit dem Sauerstoffverhältniss der Base zur Säure wie 1 : 7 (3 : 21) oder 1 : 7,2 (5 : 12), von 1 : 12, und ausserdem noch eine grosse Anzahl mit anderen Verhältnissen.

Diese Mannigfaltigkeit führte zur Annahme von verschiedenen Modificationen der Wolframsäure, doch unterscheidet man gegenwärtig nur noch zwei Klassen: die wolframsauren und die metawolframsauren Salze, deren Eigenschaften wesentlich von einander abweichen.

Marguerite machte im Jahre 1846 zuerst Mittheilung[4]) von der Existenz einiger neuen Salze der Wolframsäure. Er giebt für deren Darstellung zwei Methoden an:

Erstens: Das neutrale wolframsaure Natron wird mit Säuren so lange gekocht, als sich der gebildete Niederschlag wieder auflöst, die Lösung filtrirt und fractionirt kristallisirt, wobei aus der sauren Mutterlauge tafelförmige Kristalle anschossen, denen er die Formel $Na_20,2WO_3 + 4H_20$

1) Annalen der Chemie u. Pharmacie, CXX, 270.
2) Comptes rendus de l'Acad. des Sciences. LV, 287.
3) Annalen der Chemie u. Pharmacie, CXXVI, 56.
4) Annales de Chimie et Physique; Série III, Tome 17, 475.

gab. Zweitens: die Lösung eines neutralen wolframsauren Salzes wird mit Wolframsäure gekocht, wobei sich beträchtliche Mengen des Hydrates lösen, die zum Theil beim Erkalten und Concentriren der Lösung wieder ausfallen, bis schliesslich aus der zur Syrupconsistens eingeengten Lösung Kristalle sich bilden; z. B. bei Anwendung des Ammoniaksalzes, ein in Octaedern kristallisirtes Salz, nach Marguerite von der Zusammensetzung $(NH_4)_20,3WO_3+5H_20$.

Die Eigenschaften dieser Salze wichen wesentlich von denen, der bis dahin bekannten ab und sind nach Marguerite die folgenden:

1) Durch Säuren werden die Lösungen derselben erst beim Kochen zersetzt.

2) Mit einem Ueberschuss von Alkali behandelt, werden sie wieder in der Kälte durch Säuren zersetzbar, da sie in die neutralen Salze verwandelt werden. Hierbei, oder bei Zusatz eines kohlensauren Alkalis, entstehe ein weisser Niederschlag, der in Säuren unlöslich, in der Lösung des neutralen Salzes löslich sei.

3) Durch Doppelzersetzung entstehen unlösliche Salze, die im Entstehungszustande in Säuren löslich, beim Verdunsten unlöslich werden.

Marguerite vermuthet in diesen Verbindungen die Existenz einer isomeren Modification der Wolframsäure, welcher Ansicht sich Laurent anschloss.

Im Anschluss an seine Untersuchungen über die Kieselsauren Salze veröffentlichte letzterer 1847 eine längere Untersuchung[1]) über die Wolframiate deren so verschiedene Zusammensetzung er durch die Existenz von 5 bis 6 verschiedenen Modificationen der Wolframsäure zu erklären versuchte.

Er theilte die Marguerite'schen Verbindungen seinem „type métatungstique" zu, und werden sie seitdem als Metawolframiate bezeichnet.

Laurent erhielt das Ammoniaksalz auch durch anhaltendes Kochen des sauren wolframsauren Ammons (nach ihm Paratungstate d'ammoniaque). Ein Theil des Salzes scheidet sich hierbei unverändert aus; beim Eindampfen der Lösung bis zur Syrupconsistenz wird ein in schönen Octaedern kristallisirendes Salz erhalten. Er giebt demselben eine von dem Marguerite'schen abweichende Zusammensetzung: $W_3O_{14}Am\frac{1}{3}H\frac{1}{3}+5Aq$ oder $5(NH_4)_20, 18WO_3+31H_20$, gab jedoch keine näheren Analysen.

In seinen Untersuchungen über die wolframsauren Salze bezweifelte schon Lotz[2]) die Richtigkeit der Laurent'schen Annahmen. Er gab den Parawolframiaten auf Grund zahlreicher Analysen die Formel $3R_20, 7WO_3 + xH_20$, dem metawolframsauren Ammon die Zusammensetzung: $2(NH_4)_20,8WO_3 + 15H_20$.

Er findet die Angaben von Marguerite über das Verhalten gegen Säuren bestätigt, stellt jedoch fest, dass nur mit Blei- und Quecksilberoxydul-Salzen unlösliche Verbindungen entstehen, und verneint die Entstehung eines Niederschlages bei Zufügung ätzender oder kohlensaurer Alkalien.

---

1) Annales de Chimie et Physique, Série III T21,54.

2) Annalen der Chemie u. Pharmacie Band 91, Seite 70.

Nach Lotz bildete das metawolframsaure Ammon den Gegenstand vielfacher Untersuchung.

Während der Weg der Darstellung stets derselbe war, wichen jedoch die erhaltenen Resultate wesentlich von einander ab, so dass die folgenden Formeln aufgestellt wurden:

Marguerite: $(NH_4)_2O, 3WO_3 + 5H_2O$
Laurent: $5(NH_4)_2O, 18WO_3 + 31H_2O$
Lotz: $(NH_4)_2O, 4WO_3 + 7\frac{1}{2}H_2O$
Riche: $(NH_4)_2O, 6WO_3 + 13H_2O$ [1])
Scheibler: $(NH_4)_2O, 4WO_3 + 8H_2O$
Marignac: dasselbe
Persoz: $(NH_4)_2O, 2WO_5 + H_2O$ [2])

Erst durch Scheibler[3]) wurden die verwickelten Resultate und Ansichten über die Zusammensetzung der metawolframsauren Salze wesentlich geklärt.

Er verneint die Existenz von Laurents verschiedenen Modificationen der Wolframsäure, indem er nur deren zwei unterscheidet: Eine unlösliche, deren Salze durch Säuren unter Abscheidung der Wolframsäure zersetzt werden, und eine lösliche, die Metawolframsäure, die nur eine Reihe sauer reagirender, meist leicht löslicher Salze von der Formel $R_2O, 4WO_3 + xH_2O$ welche nicht durch Säuren zersetzbar sind, bildet.

Seine Angaben wurden durch Marignac[4]) bestätigt, der noch einige neue Salze darstellte.

Den umfangreichen und eingehenden Untersuchungen Scheiblers wäre wenig hinzuzufügen, wenn sie uns Anhalt über die Constitution der metawolframsauren Verbindungen gäben.

Aus einigen Wasserbestimmungen beim Barytsalz schliesst er, dass den metawolframsauren Salzen vielleicht die Formel

$$R_2O, 3H_2O, 4WO_3 + (x-3)H_2O$$

zukommen würde, jedoch lässt sich aus diesem einen Versuche nichts folgern und schon Marignac bezweifelte selbst die Existenz eines zur Konstitution gehörenden Molecüls Wasser, da bei der Entwässerung bei möglichst niederer Temperatur das Salz die Gesammtheit des Wassers verlieren könne, zwar unlöslich sei, nach Verlauf weniger Stunden der Berührung mit Wasser sich jedoch unter Beibehaltung der characteristischen Eigenschaften unverändert löse.

Es schien deswegen wünschenswerth eine grössere Reihe von metawolframsauren Salzen auf ihren Wassergehalt zu prüfen, um hierdurch Aufschluss über die Constitution dieser so interessanten Klasse von Salzen zu erhalten.

Ueber die Darstellung der Verbindungen ist das von den bisherigen Methoden abweichende bei der Beschreibung der einzelnen Salze angegeben.

---

1) Annalen de Chimie et Physique [3] B. 50. S. 5.
2) " " " " [4] B. 1. S. 93.
3) Journal für pract. Chemie 1861, B. 83,
4) Annalen de Chimie et Physique [3] B. 69. S. 59.

Metawolframsaures Natron.

Das metawolframsaure Natron wurde durch Kochen des sauren Salzes $3Na_2O,7WO_3 + 21H_2O$ mit frischgefälltem Wolframsäurehydrat dargestellt. Während nach Scheibler hierbei dasselbe sich niemals vollständig löst, sondern zum Theil ein Hydrat von weisser Farbe gebildet wird, tritt dies bei Anwendung von frisch gefälltem Hydrat nicht ein, sondern nur bei dem getrokneten. — Der sich hierbei bildende Rückstand ist, wie schon Zettnow[1]) angiebt, nicht reines Wolframsäurehydrat, sondern eine Alkaliverbindung, auf die weiter unten zurückgekommen werden soll.

Das auf die eine oder andere Weise dargestellte Salz kristallisirt aus der bisweilen durch Reduction gefärbten Lösung, welche Farbe nach längerem Stehen oft verschwindet, in glänzenden Octaedern, deren vollkommene Beschreibung durch Scheibler gegeben ist.

Es verwittert auch an feuchter Luft sehr schnell (was von Forcher[2]) verneint wird) wird undurchsichtig und nimmt eine mattweisse Farbe an.

Die Scheibler'schen Analysen des Salzes wurden in der Weise ausgeführt, dass das Salz nach dem Marguerite'schen Verfahren mittelst Schwefelsäure zersetzt wurde. Es gelingt jedoch hierbei nur schwierig, sämmtliche Metawolframsäure in Wolframsäure überzuführen und selbst nach wiederholtem Abdampfen mit Schwefelsäure zeigt das Alkali noch Gehalt an Wolframsäure.

Es wurde deswegen der Gang der Analyse wie folgt, modificirt: Das, wegen seiner Veränderlichkeit an der Luft in Glasgefässen mit luftdicht eingeschliffenem Verschluss abgewogene Salz wurde in wenig heissem Wasser gelöst und mit einem Ueberschuss von Ammoniak in einer Schale gekocht. Hierbei wird sämmtliche Metawolframsäure in die gewöhnliche Modification übergeführt und beim Zusatz von Salzsäure schön gelb abgeschieden Es wurde nun, wie bei der Analyse der gewöhulichen wolframsauren Salze einige Male unter erneutem Säurezusatz zur Trockniss auf dem Wasserbade gedampft, die Wolframsäure abfiltrirt, mit Salzsäure haltigem Wasser ausgewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen.

Das Filtrat wurde in einer Platinschale, nach Verjagung der überschüssigen Salzsäure und des Chlorammoniums, als Chlornatrium bestimmt. Es konnten höchst selten in demselben Spuren von Wolframsäure durch Reduction mittelst Zinks und Salzsäure nachgewiesen werden. Dies Verfahren wurde im Allgemeinen bei der Analyse der Metawolframiate befolgt.

Es wurde gefunden:

1,5437 gr. eines mehrmals umkristallisirten Salzes ergaben 1,2300 gr. oder 79,68 pr. C. WO_3 und 0,1541 gr. oder 5,29% NaCl.

1,7825 gr. eines analog dargestellten Salzes gaben beim Glühen einen Verlust von 0,2686 gr. oder 15,07% H_2O.

---

1) Poggendorf, Annalen der Physik u. Chemie Bd. 130. S. 257.

2) Wiener Akademieberichte Band 44.

Hierdurch wird vollkommen die bis jetzt aufgestellte Formel bestätigt.

	berechnet	gef. Scheibler.	Forcher.	Verf.
Na_2O	5.30	5,25	5,16	5,29
4 WO_3	79,32	79,70	79,46	79,68
10 H_2O	15,38	15,02	15,02	15.07
	100,00	99.97	99.64	100,04

Der Wassergehalt wurde theils durch den Gewichtsverlust durch vorsichtiges Erhitzen im Luftbade, theils durch directe Wägung mittelst des Chlorcalciumapparates bestimmt.

Zu diesem Zwecke wurden die sorgfältig getrockneten und unter Luftabschluss aufbewahrten Kristalle schnell in eine gewogene Kugelröhre von möglichst schwer schmelzbarem Glase gebracht und diese verkorkt und gewogen.

Die Kugelröhre wurde einerseits mit einem Apparate um trockene Luft hindurchzuleiten, anderseits mit einem Chlorcalciumapparat, dessen Gewicht bekannt war, verbunden und in einem Luftbade, das zum Durchlegen der Röhre eingerichtet war, bei allmälig steigender Temperatur erwärmt.

Nach 2—3stündigem Erhitzen auf constante Temperatur wurde unterbrochen, unter fortwährendem Durchleiten von trockner Luft erkalten lassen und verschlossene Röhre und Apparat unter Beobachtung aller Vorsichtsmasregeln einzeln gewogen.

Die Versuche wurden bis zur Gewichtsconstanz bei derselben Temperatur wiederholt.

Die Resultate stellten sich wie folgt:

Temperatur	Wasserverlust mit %			Mittel.
	I.	II.	III.	
90° — 95°	10,48.	10,61.	10,47.	10.52
110°—112°	10,60.	—	10,68.	10.64
120°—125°	10,67.	10,75.	—	10,71
160°—164°	—	11,17.	11,29.	11,23
180°—181°	11,56.	11,60.	11,58.	11,58
240°	13,74.	—	13,65	13.70
Glühen:	15,21.	15,24.	15,30.	15,25

Angewendet wurden:

I. 2,1873 gr. des Salzes, dessen Analyse oben gegeben.

II. 3,0428 gr. eines Salzes, welches durch Reduction schwach violett gefärbt war.

Beide Proben in kleinen, gut ausgebildeten Kristallen.

III. 2,6837 gr. eines Salzes, welches aus dem Barytsalz mittelst schwefelsauren Natrons dargestellt worden war, fein gepulvert und zwischen Fliesspapier getrocknet.

Das Salz verliert also bei ca. 120° 7 Molecüle seines Wassers (berechnet 10,80%, gefunden 10,71%), während der Rest in Bruchteilen von Molecülen ganz allmählig entweicht.

Eine Veränderung nach dem anhaltenden Erhitzen bei 125° konnte nicht festgestellt werden. Das Salz löste sich stets unverändert vollkommen in Wasser auf, wurde durch Säuren nicht zersetzt, und erst nach dem Erhitzen über 240° bei welcher Temperatur noch 1 Molecül des Wassers gebunden ist, tritt eine entschiedene Zersetzung des Salzes unter Gelbfärbung ein. Eine solche Färbung zeigen auch die sauren wolframsauren Salze beim Erhitzen, die sich beim Schmelzen zersetzen, wie Scheibler zuerst feststellte[1]), und eine derartige Zersetzung tritt auch jedenfalls bei dem metawolframsauren Natron ein. Das Salz löst sich dann nicht mehr vollkommen in Wasser, die Lösung wird durch Säuren bald beim Kochen getrübt.

Nach dem Glühen ist das Salz gelb, oft durch leichte Reduction graugrün gefärbt. Es gelang, selbst beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr, nicht, etwas in Wasser zu lösen; auch Säuren greifen die Masse nur sehr schwierig an, und ist daher leider eine Untersuchung der etwaigen Spaltungsproducte unmöglich.

Marignac[2]) stützt auf die Beobachtung, dass sich bei möglichst niederer Temperatur entwässertes Salz unverändert im Wasser löse und durch Säuren keine Trübung eintrete, seine Ansicht, dass die metawolframsauren Salze gar kein Constitutionswasser haben.

Bei sorgfältig angestellten Versuchen ergab sich, dass zwar ein Theil des Salzes angegriffen wurde, aber nur nach Kochen mit vielem Wasser, dass die dadurch stark verdünnte Lösung zwar keine Fällung mit Säuren gab, die concentrirte jedoch stets beim Kochen mit Säuren reichlich Wolframsäure abschied.

Das Salz verlor über Schwefelsäure ungefähr die Hälfte seines Wassers. 2,1965 gr. verloren 0,1634 gr. oder 7,44%. Nach Scheibler entweicht hierbei der grösste Theil des Wassers, was jedoch nicht durch Zahlen bewiesen wird. Er fand auch, dass bei 100° bereits 11,78% also beinahe 8 Molecüle entweichen, eine Angabe, die nicht bestätigt werden kann.

Auf das beim Schmelzen des sauren, wolframsauren Natrons entstehende Salz $Na_2O,4WO_3$, welches als wasserfreies metawolframsaures Salz aufgefasst werden kann, soll im letzten Theile der Arbeit zurückgekommen werden.

Metawolframsaurer Baryt.

Der metawolframsaure Baryt wird am Besten nach der Scheibler'schen Angabe durch Zersetzen des Natronsalzes mittelst Chlorbarium erhalten. Die kochenden Lösungen beider Salze von nicht zu starker Concentration werden unter Zusatz weniger Tropfen Salzsäure vermischt, wobei, wenn ganz reines metawolframsaures Natron angewendet wird, nicht der geringe weisse Niederschlag entsteht, der sich beim Arbeiten mit concentrirten Lösungen stets, besonders leicht bei unreinem Natronsalz bildet.

---

1) Journal für practische Chemie, Bd. 83. S. 285.

2) Journal de Physique et Chimie [3] T. 69, S. 59.

Es wurde die Lösung rasch abgekühlt und durch gestörte Kristallisation die Abscheidung eines weissen Kristallbreis bewirkt, der nach Abgiessen der Lauge, wiederholt umkristallisirt, ein besseres Analysenmaterial giebt, als die aus concentrirter Lösung erhaltenen grossen Kristalle, die leicht mechanisch eingeschlossenes Wasser enthalten und durch Spuren des weissen Niederschlages verunreinigt sein können.

Die Kristalle sind nach Scheibler Combinationen eines spitzen Quadratoctaeders mit dem Prisma und der Gradendfläche.

Sie halten sich an der Luft besser als das Natronsalz, verwittern jedoch besonders leicht, wenn sie an einer Stelle geritzt sind, wobei sich dann die Sprünge durch den ganzen Kristall verbreiten, und werden dann weiss und undurchsichtig.[1])

Die Analyse von Scheibler ergab im Mittel:

	berechnet	gefunden
BaO	12,32	12,464
$4WO_3$	74,65	74,481
H_2O	13.03	13.037
	100,00	99,982

Die Analyse des Salzes wurde von Scheibler, wie folgt ausgeführt: Eine in geräumiger Platinschale abgewogene Menge der Substanz wurde unter Zusatz weniger Tropfen Salzsäure in heissem Wasser gelöst und mit einem geringen Ueberschuss verdünnter reiner Schwefelsäure versetzt. Nach 3 bis 4stündigem Stehen wurde durch ein kleines Filter abgegossen und der in der Schale zurückgebliebene schwefelsaure Baryt zehn Mal mit heissem Wasser unter Zusatz von wenig Schwefelsäure ausgewaschen. Der schwefelsaure Baryt wurde dann in der Schale getrocknet und geglüht, die Asche des Filtrums hinzugefügt und gewogen.

Seine mit solcher Sorgfalt ausgeführten Analysen — er benutzte sie, um aus der Zusammensetzung des Salzes das Atomgewicht des Wolframs, abzuleiten, — ergeben stets einen zu hohen Barytgehalt und zu wenig an Wolframsäure, was jedenfalls auf die Abscheidung letzterer beim Zersetzen mit Schwefelsäure zurückzuführen ist. Arbeitet man im Becherglase, so bemerkt man nach Verlauf weniger Stunden an den Wänden des Gefässes einen schwach gelblichen Absatz, der in einer Platinschale nicht wahrgenommen werden kann. Nach zwölfstündigem Stehen fiel Wolframsäure in Menge aus.

Es empfiehlt sich demnach, auch beim Barytsalz die Methode der Zersetzung mittelst Ammoniaks vorzunehmen. Das in heissem Wasser in einer Schale gelöste Salz wird durch Ammoniak im Ueberschuss zersetzt. Der sich hierbei abscheidende wolframsaure Baryt und die Flüssigkeit, die stets wolframsaures Ammon enthält, (worauf weiter unten zurückgekommen werden soll) wird mit Salzsäure gekocht und, wie beim Natronsalz angegeben, weiter behandelt.

1) In Folge dessen erwiesen sich Messungen der Krystalle als unausführbar.

Die überschüssige Salzsäure des Filtrates wird verdampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und der Baryt als schwefelsaurer Baryt, unter Beobachtung der nöthigen Vorsichtsmassregeln bestimmt.

Die Wasserbestimmungen wurden wie beim Natronsalze ausgeführt.

Das Ergebniss der Analyse ist folgendes:

1,4017 gr. eines sehr reinen, dreimal umkristallisirten Salzes ergaben 1,0452 gr. oder 74,57 % WO_3 und 0,2624 gr. $BaSO_4$ entsprechend 12,31 % BaO.

2,4716 gr. desselben Salzes ergaben einen Wasserverlust von 0,5235 gr. oder 13,09 %. 1,3272 gr. eines Salzes von anderer Darstellung ergaben 0,9906 gr. oder 74,64 % WO, und 0,2485 gr. $Ba SO_4$ entsprechend 12,30 % BaO

1,8029 gr. desselben Salzes gaben einen Gewichtsverlust von 0,2337 gr oder einen Gehalt von 12,96 % Wasser.

Demnach ergiebt sich:

	berechnet	gefunden:	
BaO	12,32	12,31	12,30
4 WO_3	74.65	74,57	74,64
9 H_2O	13.03	13.09	12.96
	100,00	99.97	99,90

Die Methode der Analyse giebt also sehr genaue Resultate.

Das Ergebniss der Wasserbestimmung ist folgendes:

Temperatur	Wasserverlust.		Mittel.
100°:	8,430 .	7,922 .	8.176
110°:	9,217 .	— .	9,217
120°:	9.830 .	9,172 .	9.501
140°:	10,353 .	9,826 .	10,081
160°:	— .	10,769 .	10,769
200°:	11,794 .	— .	11,794
220°:	12,089 .	— .	12,089
Glühen:	13,091 .	12,970 .	13,03

Ueber Schwefelsäure konnten dem Salze nur 3,57 % H_2O entzogen werden.

1,3272 gr. gaben einen Gewichtsverlust von 0,0474 gr. Nach dem Trocknen verhielt sich das Salz unverändert gegen Lösungsmittel.

Die Scheiblerschen Bestimmungen des Wassergehaltes ergaben, als Mittel von 3 Versuchen, bei 100° 8,65 % Wasserverlust, wobei jedoch stets grosse Kristalle ungepulvert angewendet wurden, während bei I und II kleine, durch gestörte Kristallisation erhaltene, fein gepulverte Kristalle angewendet wurden. Die Differenz zwischen diesen und den Scheibler'schen Bestimmungen beruht darauf, dass Wasser von grossen Kristallen leicht mechanisch eingeschlossen wird.

Es entweichen demnach bei 100° — 110° 6 Molec. Wasser (berechnet 8,687 % gefunden bei 100° 8,176 % bei 110° 8,696 %), das nächste Molecul bis ca. 140 , das siebente bis 150°, während der Rest erst ganz allmälig bis über 220 , wo Gelbfärbung des Salzes deutlich sichtbar wird, entweicht.

Mit abnehmendem Wassergehalt wächst die Schwierigkeit das Wasser zu vertreiben, das letzte Molecül erscheint sehr fest gebunden.

Beim Behandeln des Barytsalzes mit Wasser tritt eine Trübung ein, die beim Zusatz von Salz- oder Salpetersäure verschwindet, und nach Scheibler[1]) auf eine Spaltung des Satzes:

$$4(BaO,4WO_3+9H_2O)=4(BaO,3WO_3+6H_2O)+4(WO_3+3H_2O)$$

zurückzuführen ist.

Bei der Behandlung des bei verschiedenen Temperaturen entwässerten Salzes mit kaltem Wasser wurde diese Trübung stets beim Kochen oder auf Zusatz einer Säure beseitigt, jedoch zeigten die zwischen 110° und 120° und bei höherer Temperatur entwässerten Proben eine beim Kochen mit Säuren nicht verschwindende Trübung.

Da der sich bei dieser Temperatur nicht mehr auflösende Niederschlag vielleicht eine Baryt-Natronverbindung[1]) die sich in Folge geringen Natrongehaltes bilden könnte, war, wurde ein metawolframsaures Barytsalz durch Absättigen der erwärmten freien Metawolframsäure mit kohlensaurem Baryt dargestellt.

Die freie Säure wurde aus einem wiederholt umkrystallisirten Barytsalze durch Fällen desselben mittelst Schwefelsäure in geringem Ueberschuss dargestellt. Es hält schwer, genau die berechnete Menge Schwefelsäure anzuwenden, da sich der schwefelsaure Baryt zuletzt sehr schwierig absetzt, und der Schlusspunkt der Umsetzung nur schwer zu erkennen ist.

Bei Anwendung eines geringen Ueberschusses der Säure fällt man darauf durch Barytdraht, wodurch sicher alle Schwefelsäure und etwas Wolframsäure als wolframsaurer Baryt durch den Ueberschuss an Barythydraht gefällt wird.

Die Reinheit des kohlensauren Baryts wurde durch Analyse vorher ermittelt.

Das auf diese Weise erhaltene Barytsalz war vollkommen farblos, verwitterte unter denselben Erscheinungen, wie das nach Scheibler dargestellte und kristallisirte ohne Abscheidung eines weissen Pulvers.

Die Analyse findet sich unter No. II: 2,8434 gr. des Salzes verloren bei 110°—115° 0,2656 gr = 9,34% Wasser.

Es steht dies im Einklang mit den oben gegebenen Wasserbestimmungen und ebenso ergab die Prüfung des bei dieser Temperatur getrockneten Salzes, mit Wasser unter Zusatz von Salpetersäure eine selbst beim Kochen nicht verschwindende Trübung.

Es findet somit beim Barytsalze eine mit dem Wasserverlust von 110° ca. an fortschreitende Zersetzung statt. Der Glührückstand ist vollkommen, auch beim Erhitzen unter Druck, unlöslich; in dem Lösungswasser konnte durch Zink und Salzsäure nicht die geringste Spur Wolframsäure nachgewiesen werden. Die von Zettnow[1]) angegebene Darstellungsmethode des Salzes, saures wolframsaures Natron mit phosphorsaurem Natron und

1) Journal für pract. Chemie Bd. 83. S. 309.
2) Scheibler stellte derartige Verbindungen dar a. o. O.
3) Poggendorf, Annalen der Physik und Chemie, Band 130, Seite 259

Chlorbarium unter Zusatz von Salzsäure zu versetzen, wobei die Phosphorsäure warscheinlich Basis entzieht, jedoch im Ueberschusse angewendet werden muss, wurde ebenfalls befolgt, doch wurde stets nicht ganz phosphorsäurefreies Salz erhalten, wahrscheinlich in Folge der Bildung eines der phosphorwolframsauren Salze, deren Zusammensetzung von Sprenger[1]) ermittelt wurde.

Metawolframsaures Ammoniumoxyd.

Für diese, von allen metawolframsauren Salzen am eingehendsten, studirte Verbindung sind auch die Darstellungsmethoden zahlreicher als für die übrigen.

Die Marguerite'sche Methode ist bereits erwähnt, ebenso die von Laurent zu welcher noch zu bemerken ist, dass zwar die Zersetzung des Salzes selbst bei anhaltendem Sieden unvollkommen ist, das man jedoch leicht wegen der verschiedenen Löslichkeit der Salze ein reines Endproduct erhält.

Scheibler stellte das Salz dar, indem er das, in einer Porcellanschale flach ausgebreitete, wolframsaure Ammoniumoxyd so lange auf 250° — 300 erhitzte, als Ammoniak entweicht. Die Lösung erfolgt in Wasser unter starker Erwärmung, wobei unzersetztes Salz und abgeschiedene Wolframsäure ungelöst bleibt.

Bei der Darstellung wurde die Marguerite'sche Methode befolgt, die, vorausgesetzt dass man mit einer mässig concentrirten, nur bis 60 -70° erwärmten Ammoniakflüssigkeit arbeitet und dass man das frisch bereitete Wolframsäurehydrat in Wasser aufgerührt in dünnem Strahle zufliessen lässt die beste Ausbeute, unter Vermeidung jedes unlöslichen Rückstandes, giebt.

Das aus der zur Syrupsdicke eingedampften Lösung kristallisirte Salz stellt schöne glänzende Octaeder dar, deren Krystallform sich sehr dem regulären System nähert.

Sie verwittern an der Luft ungemein schnell, wodurch sich die Bestimmung des Wassergehaltes erschwert.

Der von Scheibler angegebene Weg der Analyse: Austreiben des Ammoniaks durch Natronhydrat und Auffangen desselben in Salzsäure und Bestimmung der Wolframsäure durch Glühen wurde ebenfalls befolgt.

3,2583 gr. des Salzes gaben 1,3013 gr. Ammoniumplatinchlorid, entsprechend 3,037%NH_3 oder 4,67%$(NH_4)_2O$.

2,0372 gr. gaben beim Glühen 1,6841 gr. oder 82,67% Wolframsäure.

Die Formel $(NH_4)_2O,4WO_3 + 8H_2O$ verlangt:

		berechnet	gefunden
$(NH_4)_2O$	52	4,63	4,67
$4WO_3$	928	82,56	82,67
$8H_2O$	144	12,81	—
	1124	100,00	

1) Sprenger, Inaugural Dissertation, Halle 1880.

Das Salz konnte demgemäss als rein erachtet werden, und lieferten die Wasserbestimmungen folgendes Ergebniss:

2,0326 gr. ergaben bei 100° 0,2207 gr. entsprechend 10,86% Wasserverlust.

2,4457 gr. eines Salzes, welches durch Wechselzersetzung von metawolframsaurem Baryt und schwefelsaurem Ammoniak dargestellt war, verloren bei 100° 0,2700 gr, entsprechend 11,04% Wasserverlust.

Während nach Laurent das Salz erst bei 200° etwa 11% Wasser verliert, wurde der Wasserverlust angegeben von:

Lotz bei 100° auf 12,.6% d. h. fast alles Wasser des Salzes.
Riche bei 100° auf 10,95%[1]).
Marignac bei 100° auf 10,84%

Obige Untersuchung ergiebt bei 100% 10,86% und 11,04%.

Demnach beträgt der Wasserverlust bei 100° 7 Molecüle (berechnet 11,21%) Wasser.

Bei dem über 150° erhitzten Salze konnte bei Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd die Abscheidung eines weissen Niederschlages von wolframsaurem Silber bemerkt werden, ein Zeichen der Zersetzung des Salzes.

Ausser diesem metawolframsauren Ammoniaksalz sind von Marignac[2]) zwei andere dargestellt worden:

Erstens: Durch Versetzen der heissen Lösung des obigen Salzes mit absolutem Alkohol und Erkalten der Lösung, ein in rhomboidalen Tafeln kristallisirendes Salz $(NH_4)_2O,4WO_3 + 6H_2O$, welches bei 100° 5 Molecüle Wasser verliert (berechnet: 8,27 gefunden 8%), und zweitens durch Versetzen der Lösung von $(NH_4)_2O,4WO_3 + 8H_2O$ mit Salzsäure und Abdunsten ein in farblosen, wahrscheinlich triklinischen, sehr leicht verwitternden Kristallen sich ausscheidendes Salz $3(NH_4)_2O,16WO_3 + 17H_2O$, welches bei 100° 5,54% Wasser (13 Mol.- 5,61%) verliert.

Metawolframsaures Kali.

Das Kalisalz, erhalten durch Zersetzen des Barytsalzes mittelst schwefelsauren Kalis, kristallisirt in dem Natronsalze analogen Formen.

Es verwittert jedoch an der Luft so ungemein rasch, dass die Wasserbestimmung leicht ungenau wird.

Das Salz wurde nach der beim Natronsalze angegebenen Methode analysirt und gaben 2,0473 gr. des Salzes 0,2605 gr. Chlorkalium entsprechend 8,03% K_2O und 1,6303 gr. Wolframsäure oder 79,63%.
1,4055 gr. desselben Salzes ergaben bei 100° getrocknet einen Gewichts-

1) Annales de Chimie et Physique, Série III T. 1. P. 1
2) „ „ „ „ „ Série III T. 69. P. 62 und Série IV T. 3. P. 75.

verlust 0,1477 gr. oder 10,51%, und beim Glühen einen weiteren Verlust von 0,0233 gr. oder 1,66% Wasser. Das Resultat stellt sich demnach wie folgt:

		berechnet	gefunden
K_2O	94	8,08	8,03
$4WO_3$	928	79,57	79,63
$8H_2O$	144	12,35	12,17
	1066	100,00	99,83

Bei 100° beträgt der Wasserverlust 7 Molecüle (berechnet: 10,78, gefunden: 10,51), der Rest des Wassers entweicht erst bei starkem Erhitzen, wobei das Salz sich gelb färbt.

Ueber Schwefelsäure verliert das Salz ca. die Hälfte des Wassers 1,0473 gr. verloren 0,0611 gr. oder 5,83% Wasser.

In Bezug auf die Wasserverhältnisse gleicht das Kalisalz dem Ammoniaksalze und auch ein von Marguerite dargestelltes Salz $K_2O,4WO_3+5H_2O$ verliert bei 100° 4 Molecüle reines Wassers.

Er erhielt dies Salz durch Fällen des obigen mit Alkohol. Der entstehende Niederschlag löst sich beim Erwärmen leicht wieder auf, und beim Erkalten scheiden sich dünne Prismen ab, die nicht in der Kälte verwittern.

Das von Scheibler[1]) beim Kristallisiren des Salzes $K_2O,4WO_3+8H_2O$ bemerkte nadelförmige Salz, trat nicht bei der oben angegebenen Darstellungsweise auf.

Metawolframsaures Silber.

Die Scheibler'sche Darstellungsmethode der Zersetzung des metawolframsauren Natrons mittelst der aequivalenten Menge salpetersauren Silberoxyds unter Zusatz weniger Tropfen Salpetersäure wurde bei diesem Salz befolgt.

Es scheiden sich manchmal geringe Mengen wolframsauren Silbers aus, die abzufiltriren sind; doch ist die Kristallisation des Salzes in der Kälte stets begleitet von geringen Mengen eines sich ausscheidenden weissen Pulvers, das nur schwer von dem sich in dichten gelblich weissen Krusten absetzendem Salze zu trennen ist.

Es wurde die Lösung deswegen in mässiger Wärme auf dem Wasserbade zur Kristallisation gebracht, wobei die Bildung des weissen Absatzes vermieden wird.[2])

Scheibler löst das sehr schwerlösliche Salz in mit Salpetersäure angesäuertem Wasser, fällt das Silber als Chlorsilber, und bestimmt die Wolframsäure durch Eindampfen und Glühen des Filtrates.

Da jedoch, um gutes Absetzen des Chlorsilbers zu bewirken, immerhin einiges Erwärmen der angesäuerten Flüssigkeit erforderlich ist, scheidet sich leicht etwas schwach gelbliche Wolframsäure aus, und modificirt man daher vortheilhaft den Gang der Analyse, wie folgt:

[1]) Journal für praktische Chemie, Bd. 83. S. 303.

[2]) Das Salz ist stark lichtempfindlich und nimmt in Folge dessen leicht eine graue Farbe an.

Das Salz wird in mit Salpetersäure angesäuertem Wasser gelöst, mit Ammoniak übersättigt und durch Schwefelwasserstoff das Silber gefällt. Nach dem Absetzen des Schwefelsilbers zeigt die Lösung eine, je nach dem Grade der Concentration hell- bis dunkelgrünblaue Färbung in Folge der Bildung eines Sulfowolframiates. Man filtrirt, dampft auf dem Wasserbade, zuletzt im tarirten Porcellantigel zur Trockniss, verjagt das Ammoniak und salpetersaure Ammon durch vorsichtiges Erhitzen und glüht das Schwefelwolfram, worauf die Wolframsäure gewogen wird. Das Schwefelsilber wird in Salpetersäure gelöst, filtrirt und nach dem Abdampfen der überschüssigen Säure das Silber als Chlorsilber bestimmt.

Der Wassergehalt wurde nach den beim Natronsalz gemachten Angaben bestimmt.

Die einzige bis jetzt existirende Analyse von Scheibler hatte ergeben:

		berechnet.	gefunden.	
Ag_2O	232	19,11	18,51	—
$4WO_3$	928	76,44	76,11	—
$3H_2O$	54	4,55	—	5,08
	1194	100,00		

Der oben angegebene Weg der Analyse ergab folgende Resultate:

1,5528 gr. eines sorgfältig gereinigten, bei gewöhnlicher Temperatur kristallisirten Salzes ergaben 0,3645 gr. AgCl, entsprechend 18,98% Ag_2O und 1,1867 gr. oder 76,49% WO_3

2,0079 gr. desselben Salzes lieferten 0,3660 gr. AgCl oder 19,06% Ag_2O und 1,5256 gr. oder 75,98% WO_3

1,4762 gr. eines bei gewöhnlicher Temperatur kristallisirten Salzes erlitten beim Glühen einen Gewichtsverlust von 0,0654 gr. oder 4,43% Wasser.

Demnach ergiebt sich die Analyse, wie folgt:

		berechnet	gefunden	
Ag_2O	232	19,11	18,98	19,06
$4WO_3$	928	76,44	76,49	75,98
$3H_2O$	54	4,55	4.43	—
	1214	100,00	99,90	

1,7692 gr. eines aus warmer Lösung kristallisirten Salzes gaben beim Gluhen 0,0702 gr. oder 3,968% Wasserverlust.

1,3908 gr. desselben Salzes ergaben einen Verlust von 0,0543 gr. oder 3,918% Wasser.

Während also bei dem bei gewöhnlicher Temperatur kristallisirten Salze die Wasserbestimmung sich ziemlich der berechneten Menge nähert, liefert die Scheibler'sche Bestimmung fast ⅓ Molecül Wasser zu viel.

Beim Erhitzen im Kugelrohr unter Durchleiten von trockner Luft nimmt das Salz eine schön gelbe Färbung an, die es auch beim Erkalten behält. Glüht man eine Probe des vollkommen zur Gewichtsconstanz entwässerten Salzes stark über dem Gebläse, so nimmt die Masse eine graue Färbung an, zeigt ein metallisch glänzendes Aussehen und erleidet noch einen erheblichen Gewichtsverlust.

Besonders ist dies bei Anwendung von Platintiegeln der Fall, die Masse sintert zusammen und zeigt beim Ablösen vom Boden des Tiegels eine schön goldgelbe Färbung, nach Art der Wöhler'schen Wolframbronzen. (Wöhler[1], Philipp[2]).

Das Salz erleidet demnach eine Reduction, auf welche der von Scheibler zu hoch gefundene Wassergehalt zurückzuführen ist.

Ein durch Absättigen der Lösung der freien Metawolframsäure mittelst kohlensauren Silberoxyds dargestelltes Salz ergab beim Erhitzen bei allmählig gesteigerter Temperatur:

Temperatur.	Wasserverlust.
100°	1,07%
120°	1,30 „
140°	1,62 „
160°	1,62 „
180°	1,75 „
200°	1,88 „
220°	2,07 „
240°	2,17 „

Glühen bis zur Gelbfärbung und Gewichtsconstanz: 4,45%
Starkes Glühen über dem Gebläse: 4,92%

Der Wasserverlust beträgt demnach bei 120° noch nicht ein Molecül und das weitere Entweichen des Wassers findet nur in kleinen Bruchtheilen sehr langsam statt. Es bedarf einer hohen Temperatur, um die Gesammtheit des Wassers auszutreiben, und bei 100° tritt bereits eine dunklere Färbung des Salzes ein.

Beim Lösen des auf 100° erhitzten Salzes in kaltem Wasser tritt eine Trübung ein, doch konnte nicht genug von dem ausgeschiedenen Salz für eine Analyse erhalten werden.

Ueber Schwefelsäure wurden dem Salze im Gegensatze zu den übrigen Verbindungen nur sehr geringe Mengen Wasser entzogen; so verloren 1,0688 gr. eines fein gepulverten Salzes nach monatelangem Stehen nur 0,0079 gr. an Gewicht oder 0,74% Wasser.

Das Gesammtverhalten des Silbersalzes $Ag_2,4WO_3 + 3H_2O$ spricht also dafür, dass sämmtliches Wasser chemisch gebunden ist.

---

1) Poggendorf Annalen. 2,350. — 79,244
2) Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft, 1880.

Metawolframsaures Mangan.

Das Mangansalz wurde durch Absättigen einer Lösung von Metawolframsäure mittelst frisch gefälltem kohlensauren Manganoxyduls dargestellt.

Er kristallisirt aus der stark eingeengten Lösung in gut ausgebildeten grünlichen Octaedern,[1]) die an der Luft nur wenig verwittern.

Das Mangan wurde als Schwefelmangan gefällt. Zu diesem Zwecke wurde das in heissem Wasser, unter Zusatz weniger Tropfen Salpetersäure, gelöste Salz mit Schwefelammonium versetzt, die Lösung nach 24stündigem vor Einfluss der Luft geschütztem Stehen filtrirt, mit Wasser, dem eine geringe Menge Schwefelammon zugesetzt war, ausgewaschen, der Niederschlag getrocknet und im Rose'schen Tiegel in einfach Schwefelmangan verwandelt.

Die Wolframsäure wurde durch Abdampfen des Filtrates und vorsichtiges Glühen des Rückstandes im tarirten Porcellantiegel bestimmt.

Ergebniss der Analyse:

3,0455 gr. des Salzes gaben 0,2229 MnS entsprechend 5,97% MnO, und
2,3962 gr oder 78,68% WO_3
1,7386 gr desselben Salzes erlitten beim Glühen einen Gewichtsverlust von 0,2657 gr oder 15,28%

Das Salz enthält also:

	berechnet		gefunden	
			Scheibler	Fr.
MnO	71	6,022	—	5,97
$4WO_3$	928	78,711	—	78,68
$10H_2O$	180	15,267	15,29	15,28
	1179	100,00		99,93

Die Wasserbestimmung lieferte folgende Resultate:

Temperatur.	Verlust.
100°	9,96%
120°	10,68 „
140°	11,57 „
160°	12,99 „
180°	—
200°	14,34 „

Metawolframsaures Kadmiumoxyd.

Das metawolframsaure Kadmiumoxyd erhalten durch Fällen vom Barytsalz mittelst schwefelsauren Kadmiumoxyds, ist wie das Mangansalz luftbeständig und kristallisirt in weissen, oft etwas gelblich gefärbten, glänzenden Octaedern.

Das Kadmium wurde durch Behandeln des Salzes in kochender Lösung mittelst kohlensauren Kalis in einer Platinschale gefällt, das kohlensaure Kadmiumoxyd unter möglichster Vermeidung aller Verluste getrocknet, und (Filtrum und Niederschlag besonders) vorsichtig geglüht und gewogen.

1) Bei Lampenbeleuchtung zeigen dieselbe eine schöne violette Färbung.

Im Filtrat wurde die Wolframsäure, wie beim Natronsalze angegeben, bestimmt.

Zur Analyse wurde ein rein weisses, mehrmals umkristallisirtes Salz verwendet, wovon:

2,7364 gr. ergaben 0,2775 gr. oder 10,14% Kadmiumoxyd, und 2,0520 gr. oder 74,99% WO_3. 1,5732 gr. verloren 0,2286 gr. oder 14,53% Wasser.

Der Glührückstand war unlöslich und liess sich auch durch Säuren nur schwierig zersetzen.

Bei 100° im Luftbade getrocknet verloren:

2,5016 gr. : 0,2439 gr. oder 9,75% H^2O

2,3856 gr. : 0,2304 gr. oder 9,66% H^2O

Das Kadmiumsalz $CdO,4WO_3 + 10H_2$ enthält demnach:

	berechnet		gefunden	
			Scheibler	Fr.
CdO	128	10,36	—	10,14
$4WO_3$	928	75,08	—	74,99
$10H_2O$	180	14.56	14,50	14.53
	1236	100,00		99,66

In Bezug auf die Wasserverluste gilt das beim Mangansalz angegebene; bei 100—110° entweichen 7 Molecüle des Wassers (berechnet 10,19 % gef. bei 100° 9,75% und 9,66%), der Rest von 3 Molecülen ist fester gebunden und entweicht erst zum Theil beim Glühen.

Die über 200° erhitzte Probe des Salzes löste sich nicht mehr klar m Wasser.

Metawolframsaures Bleioxyd.

Das Blei- und Quecksilbersalz der Metawolframsäure unterscheiden sich insofern von den übrigen Salzen, als sie im Wasser unlöslich sind und durch Säuren aufgelöst werden.

Das Bleisalz wird nach Scheibler durch Fällen eines Salzes der Metawolframsäure oder der Säure selbst mittelst eines Bleisalzes erhalten und stellt ein feines weisses Pulver dar, das in Salpetersäure löslich ist.

Hierbei ist es jedoch nothwendig concentrirte Lösungen anzuwenden wählt man verdünnte, so wird der entstandene Niederschlag auf Zusatz von Salpetersäure sofort gelb gefärbt, was auf eine andere Zusammensetzung hindeutet.[1])

Ein durch Fällen der freien Säure mittelst essigsauren Bleioxydes dargestelltes Salz, welches an der Luft unter Abhaltung von Schwefelwasserstoff getrocknet und geglüht worden war, ergab bei der Analyse in: 1,5763 gr. : 0,8045 gr. oder 51,04% WO_3 und 0,7697 gr. oder 48,83% PbO.

1) Ein durch Behandeln vom Natronsalz mit schwefesaurem Thalliumoxyd erhaltener Niederschlag der ebenfalls in viel kochendem Wasser nur wenig löslich ist, erwies sich als ein Gemenge von verschiedenen Salzen.

1,9434 gr. des lufttrocknen Salzes ergaben einen Gewichtsverlust von 0,0171 gr. entsprechend 0,88% Wasser.

Das wasserfreie Salz zeigt also vollkommen die Zusammensetzung des normalen wolframsauren Bleioxyds, denn es verlangt:

	berechnet		gefunden
PbO	223	49,01	48,83
WO_3	232	50,99	51,04
	475	100,00	99,87

Wendet man concentrirte Lösungen an, so erstarrt die ganze Flüssigkeit beim Erkalten zu einem Magma, das sich beim anhaltenden Kochen mit sehr vielem Wasser löst; aus der Lösung kristallisirt sehr langsam in feinen Nadeln ein Salz, von dem jedoch nur sehr wenig erhalten werden konnte.

Lotz[1]) erhielt durch Kochen von metawolframsaurem Bleioxyd mittelst salpetersauren Bleioxyds ein Salz, welches, wie oben angegeben, sich bildete, und dessen Zusammensetzung von ihm angegeben wird als:

	berechnet	gefunden
PbO	17,72	19,84
$4WO_3$	79,71	70,98
$6H_2O$	8,57	9,18
	100,00	100,00

Er erklärt den Ueberschuss im Wasser- und Bleigehalt durch Verunreinigung mit salpetersaurem Bleioxyd. Da sich jedoch bei der Vermischung salpetersaurer und metawolframsaurer Salze leicht Doppelverbindungen, auf welche weiter unten zurückgekommen werden soll, bilden, so ist dies auch bei seinem Material anzunehmen und hierauf die Differens in seinen Bestimmungen zurückzuführen.

Forcher[2]) erhielt durch Zersetzen des metawolframsauren Natrons mittelst salpetersauren Bleioxyds ein in feinen weissen Nadeln kristallisirtes Salz, dessen Analyse nicht angegeben wird.

Die Analyse meines Salzes wurde durch Uebersättigen mit Ammoniak, Kochen mit Salpetersäure, und wiederholtes Abdampfen der Lösung, Glühen der erhaltenen Wolframsäure und Bestimmung des Bleies durch vorsichtiges Glühen des salpetersauren Bleioxyds als Bleioxyd ausgeführt und ergab: 1,0478 gr. eines kristallisirten, sorgfältig durch Abpressen zwischen Fliesspapier gereinigten Salzes, über Schwefelsäure einen Verlust von 0,0318 gr. oder 3,03%; ferner 0,1882 gr. oder 17,45% PbO, und 0,7882 gr. oder 75,22% WO_3.

---

1) Annalen der Chemie und Pharmacie Bd. 91. S. 74.
2) Wiener Akademie Berichte, Band 44, 2. S. 180.

Die von Scheibler aufgestellte Formel verlangt:

		berechnet	gefnnden	
			Scheibler	Fr.
PbO	223	17,97	—	17,45
$4WO_3$	928	74,78	—	75,22
$5H_2O$	90	7.25	7,68	—
	1241	100,00		

Material zu einer Totalwasserbestimmung war leider nicht vorhanden, der Verlust über Schwefelsäure betrug ungefähr 2 Molecüle (berechnet 2,90% gefunden 3,03% Wasser)

An der Luft verwitterte das Salz sehr langsam; aus der Lösung konnte das Blei durch Schwefelwasserstoff gefällt werden, und es enthielt die Lösung dann freie Metawolframsäure.

Das metawolframsaure Quecksilberoxydul

wurde von Scheibler durch Fällen der Lösungen metawolframsaurer Salze oder der freien Säure mittelst salpetersauren Quecksilberoxyduls als gelblich weisses, an der Luft beim Trocknen stark zusammenschrumpfendes Pulver erhalten.

Scheibler giebt dem Salze auf Grund einer Wolframsäurebestimmung die Formel $Hg_2O,4WO_3+26H_2O$, welche 51,73% WO_3 statt der gefundenen 51,66% enthält.

Allerdings scheint ihm der hohe Wassergehalt des Salzes fraglich und auch die Unlöslichkeit liess eine andere Zusammensetzung vermuthen.

Die Analyse wurde durch Bestimmung des Quecksilbers auf trocknem Wege als Metall, der Wolframsäure durch starkes Glühen an der Luft ausgeführt; angewendet wurde ein nach Scheibler dargestelltes Salz.

Es ergaben 3,2342 gr. 1,2381 gr. Hg. oder 39,81% Hg_2O und
3,0918 gr. 1,5963 gr. oder 51,63% WO_3.

Es verhalten sich also die gefundenen Werthe von $Hg_2O : WO_3 : H_2O$ in ihren Säurestoffmengen, wie:

$$\frac{39,81 . 16}{416} : \frac{51,95 . 48}{232} : \frac{8,2416}{18}$$
$$= 1,531 : 10,748 : 7,324$$
$$= 3 : 21 : 15$$

Dem so erhaltenen Salz käme also die Formel $3Hg_2O,7WO_3+15H_2O$ zu;

		berechnet	gefunden	
			Fr.	Scheibler
$3Hg_2O$	1248	39,72	39,81	—
$7WO_3$	1624	51,69	51,63	51,66
$15H_2O$	270	8,59	—	—
	3142	100,00		

Das bisher als metawolframsaure Verbindung angesehene Salz muss somit als saures wolframsaures Quecksilberoxydul betrachtet werden, zugehörig zu der zuerst von Lotz untersuchten Reihe (Laurent's Parawolframiaten) — Die Herstellungsmethoden des Salzes wurden mannigfach variirt, stets resultirte dieselbe Verbindung, die in Salpetersäure unlöslich ist.

Ueber Schwefelsäure verlor das Salz nach längeren Stehen in 1,0375 gr. : 0,0316 gr. oder 3,04% Wasser.

Die Metawolframsäure

wurde zuerst von Scheibler dargestellt. Er zersetzte das Barytsalz mittelst Schwefelsäure, und verdampfte das Filtrat im Vacuuum über Schwefelsäure, wo dann aus der zur Syrupsonsistenz eingedampften Lösung kleine leicht lösliche Octaeder anschossen. Scheibler giebt denselben die Zusammensetzung:

$$2H_20,4WO_3+7Aq$$

da 1,0656 gr. dieser Krystalle bei 100° 0,1215 gr. oder 11,40% und beim Glühen noch 0,0474 gr. oder 4,45% Wasser verloren

	berechnet		gefunden
$4WO_3$	928	85,14	84,15
$2H_20$	36	3,30	4.45
7A	126	11.56	11,40
	1090	100,00	100,00

Die gefundenen 4,45% Wasser würden jedoch eher 3 Molecülen (berechnet 4,95%) sich nähern und der Säure die Formel

$$3H_20,4WO_3+6Aq$$

zukommen.

Es gelang mir nur einmal, die freie Säure zur Krystallisation zu bringen doch waren die Kristalle über Schwefelsäure schon leicht verwittert und ergaben:

1,8173 gr. beim Glühen einen Verlust von 11,43% (0,2077 gr.)

1,8007 gr. verloren bei 100° 0,1118 gr. oder 6,21% Wasser, so dass 5,22% Wasser über 100° entwichen (3 Molecüle = 5,03%)[1]).

---

1) Kalk- und Kupfersalz verhalten sich analog dem Mangansalz, verwittern jedoch rascher an der Luft.

Zusammenstellung der Resultate.

Ueberblickt man die aus der Untersuchung der Wasserverhältnisse gewonnenen Ergebnisse, so stellt sich das Resultat wie folgt:

I. $K_2O,4WO_3 + 8H_2O$
$(NH_4)_2O4WO_3 + 8H_2O$ } enthalten über 100° noch 1 Mol. H_2O

II. $K_2O,4WO_3 + 5H_2O$
$(NH_4)_2O,4WO_3 + 6H_2O$ } enthalten über 100° auch 1 Molec. H_2O

III. 1) $Na_2O,4WO_3 + 10H_2O$
2) $BaO,4WO_3 + 9H_2O$
3) $MnO,4WO_3 + 10H_2O$
4) $CdO,4WO_3 + 10H_2O$
5) $PbO,4WO_3 + 5H_2O$ } enthalten über 100° 3 Mol. H_2O und 1—4 über 220° 1 Mol. H_2O.

IV. $Ag_2O,4WO_3 + 3H_2O$ enthält über 100° fast $3H_2O$.

Marguerite[1]) äusserte sich über die Zusammensetzung und Constitution der von ihm entdeckten metawolframsauren Salze, dass man entweder annehmen könne, dass in ihnen eine isomere, in Säuren lösliche, Modification der Wolframsäure enthalten sei, oder dass das Wasser die Rolle einer Basis spiele.

Zu letzterer Annahme führe die Hartnäckigkeit, mit der ein Theil des Wassers selbst nach dem Erhitzen über 220° festgehalten werde.

Er spricht die Hoffnung aus, dass die Ermittelung der Constitution der entsprechenden Molybdänverbindung, zur Feststellung der Verhältnisse beim Wolfram beitragen werde, eine Hoffnung, die nicht in Erfüllung gegangen ist, denn trotz der zahlreichen Untersuchung über die tetramolybdänsauren Verbindungen ist die Constitution derselben noch unklarer als die der metawolframsauren Salze, ja die Existenz einer der Metawolframsäure entsprechenden löslichen Molybdänsäure ist überhaupt noch nicht mit Sicherheit erwiesen.

Scheibler[2]) theilte mit, dass die Salze der Metawolframsäure über Schwefelsäure den grössten Theil ihres Wassers verlieren, und von ihrem Wassergehalt mindestens 1 Atom erst beim Glühen entweicht. Ihre allgemeine Formel könne vielleicht durch $R_2O,3H_2O,4WO_3 + xAq$ gegeben werden, eine Ansicht, die von Marignac[3]) nicht getheilt wird, der gestützt auf die beim Natronsalz mitgetheilte Thatsache, die Existenz auch eines Molecüls Constitutionswassers negirte. Da jedoch das Natronsalz sich nicht so leicht, wie unentwässert, löste, hatte es entschieden eine chemische Veränderung erlitten, und spricht die von Scheibler[4]) beobachtete Thatsache, dass die bei niedriger Temperatur entwässerten Salze sich „unter bedeutender Wärmeentwickelung“ in Wasser lösen, ein Factum, welches ebenfalls festgestellt wurde, für das Vorgehen einer Aenderung in der Konstitution.

Für die Scheibler'sche Annahme dreier Molecüle Constitutionswasser spricht zwar das Verhalten des Natron-, Baryt-, Mangan-, Kadmium- und

---

1) Annales de Chimie et Physique, Série III T. 17, P. 481.
2) Journal für practische Chemie, 83 S. 330.
3) Journal de Physique et Chimie, S. III. T. 69. P. 59.
4) Journal für practische Chemie, Band 83. S. 300.

Bleisalzes bei 100° Grad und die von Scheibler beobachtete Spaltung des Barytsalzes in die freie Säure und ein Sals $BaO,3WO_3 + 6H_2O$, sowie das des Silbersalzes und die Schwerlöslichkeit desselben in Wasser.

Allein bei allen diesen Verbindungen konnte erst deutlich bei ca. 200° wo noch 1 Mol des Wassers enthalten ist, eine Veränderung in der Löslichkeit in Wasser und im Verhalten gegen Säuren festgestellt werden, was zur Annahme eines Molecüls Konstitutionswassers führt, eine Annahme, für welche das analoge Verhalten des Kali- und Ammoniaksalzes spricht, welche beide, in je zwei mit verschiedenen Wassermengen kristallisirten Salzen, über **100°** nur 1 Molecül Wassers enthalten.

Es erscheint demnach die Annahme eines Molecüls Konstitutionswassers in den metawolframsauren Salzen am gerechtfertigsten.

Das Natronsalz würde ausgedrückt werden durch die Formel

$$2(HNaW_2O_7)+9H_2O$$

und dementsprechend die Zusammensetzung der anderen Salze, wie folgt:

Kalisalz:	$2(HKaW_2O_7)+7H_2O$
Ammoniaksalz:	$2(H(NH_4)W_2O_7)+7H_2O$
Barytsalz:	$H_2BaW_4O_{14}+8H_2O$
Mangansalz:	$H_2MnW_4O_{14}+9H_2O$
Cadmiumsalz:	$H_2CdW_4O_{14}+9H_2O$
Silbersalz:	$HAgW_2O_7+H_2O$
Bleisalz:	$H_2PbW_4O_{14}+4H_2O$
Säure:	$H_2W_2O_7+3H_2O$

Ist die Wolframsäure $= H_2WO_4$, so entsteht die Metawolframsäure gleichsam, als wenn aus zwei Molecülen der Säure ein Molecül Wasser austritt[1]).

Ihre Salze bilden sich jedoch nur aus den wolframsauren durch Zu führen von Wolframsäure, und die freie Säure kann nicht aus der Wolframsäure direkt erhalten werden.

Die vielfachen Analogien, die in den Verbindungen des Chroms und Wolframs zu erkennen sind, treten demgemäss auch hier wieder in der Aehnlichkeit der metawolframsauren und dichromsauren Salze deutlich hervor

1) Rammelsberg, Grundriss der Chemie III. Aufl. S. 407.

Die Ueberführung der metawolframsauren Salze in Salze von höherem Säuregehalt.

Die vielfachen Analogien zwischen den wolframsauren und molybdänsauren Salzen veranlassten Ullik[1]) entsprechend seinen sauren tetramolyldänsauren Verbindungen auch die Bildung der sauren metawolframsauren Salze zu studiren.

Saures metawolframsaures Natron von Ullik.

Ullik stellte das Natronsalz durch Versetzen des metawolframsauren Natrons mit der berechneten Menge Salpeter- oder besser Salzsäure, so dass auf 2Aeq. des Salzes ein Aeq. Säure kommt, dar. „Die Verbindung kristallisire in grossen farblosen oder etwas gelblich gefärbten Kristallen, die luftbeständig seien und sich unverändert umkristallisiren lassen."

Er giebt nicht die von ihm gewählte analytische Methode an, doch ist anzunehmen, dass die Marguerite'sche Methode gewählt wurde, da das Natron als schwefelsaures Salz gewogen wurde.

Er giebt dem Salze die Formel $Na_2O,8WO_3+12H_2O$, welche verlangt:

	berechnet	gefunden			
		I	II	III	Mittel
Na_2O	2,905	3,176	2,644	3,299	3,039
$8\,WO_3$	86,973	-	86,881	86,546	86,713
$12H_2O$	10,122	10,124	10,557	10,296	10,326

Das wasserfreie Salz würde verlangen:

	berechnet	gefunden	
Na_2O	3,233	3,833	2,956
$8WO_3$	96,767	—	97,136

die berechnete Zahl für Na_2O liegt also in der Mitte zwischen den gefundenen Werthen und kann zur Aufstellung einer Formel nicht als ausreichend erachtet werden.

Bei dem Versuche nach dem Ullik'schen Verfahren ein Salz zu gewinnen, wurden jedoch keine günstigen Resultate erhalten.

Die Lösung zersetzte sich stets nach Zusatz der Salpetersäure, bevor die Ausscheidung eines Salzes bemerkt wurde. Nur einmal bildeten sich

1) Wien. Acad. Ber. LVI (2. Abth.) 148.

in der stark eingeengten Lösung zwischen der Ausscheidung der Wolframsäure wenige kleine den Ullik'schen ähnliche Kristalle, welche, obgleich auf das sorgfältigste von der Mutterlauge getrennt, eine verhältnissmässig starke Chlorreaction mit salpetersaurem Silber geben, so dass die Bildung eines Doppelsalzes angenommen werden konnte.

Metawolframsaures salpetersaures Ammon.

Setzt man zur Lösung des metawolframsauren Ammons Salpetersäure oder einen Ueberschuss von salpetersaurem Ammon, so erhält man nach Marignac[1]) ein Doppelsalz von der Zusammensetzung:
$(NH_4)_2O,N_2O_5 + 2((NH_4)_2O,4WO_3) + 4H_2O$.

Beim Behandeln der Lösung des metawolframsauren Ammons mit der berechneten Menge Salpetersäure wurde ein gut kristallisirendes, sich beim Umkristallisiren zersetzendes Salz erhalten.

Es ergaben:
1,0367 gr.: 0,8741 gr. oder 84,32% WO_3.
2,9615 gr. beim destilliren mit NaHO, Auffangen des Ammoniaks in Salzsäure und Bestimmung als Ammoniumplatinchlorid: 1,7716 gr. $(NH_4)_2PtCl_6$ entsprechend 7,09% $(NH_4)_2O$.

Die Marignac'sche Formel verlangt 84,63% WO_3 und 7,12% $(NH_4)_2O$ das Salz entsprach also dem bekannten Salze.

Metawolframsaurer salpetersaurer Baryt.

Auch beim Barytsalze bildet sich auf Zusatz von Salpetersäure in berechneter Menge, ein nadelförmiges Doppelsalz, welches sich nicht umkristallisiren läst. Dagegen läst sich weder durch Entziehen von Basis noch durch Zufügen freier Säure ein höher saures Salz bereiten. Stets zersetzt sich das Salz; das Gleiche gilt von den Metallsalzen der Metawolframsäure; bevor die Abscheidung eines kristallinischen Productes bemerkt werden konnte, zersetsten sich die Lösungen unter Abscheidung von Wolframsäure in Folge andauernden Einflusses der freien Salpeter- oder Salzsäure.

Es gelingt also nicht auf diesem Wege die metawolframsauren Salze in solche von höherem Säuregehalt überzuführen und spricht nur die Ullik'sche Angabe für die Existenz eines achtfachsauren Natronsalzes. Allein die Natronbestimmung kann in Vergleich zu dem hohen Atomgewicht des Wolframs nicht für genügend zur Aufstellung einer Formel erachtet werden und es erinnert Kristallform, unverändertes Umkristallisiren und Zusammensetzung sehr an die Marignac'schen kieselwolframsauren Salze.

Während so die Ueberführung der metawolframsauren Salze in solche von höherem Säuregehalt nicht möglich ist, und auch beim Kochen des

1) Annales de Chimie et Physique, T. 69, P. 61.

metawolframsauren Salzes mit frisch gefälltem Wolframsäurehydrat keine Aufnahme von letzterem konstatirt werden konnte, geht der Theorie gemäss vor sich:

Die Ueberführung der metawolframsauren Salze in einfach saure Salze.

Marguerite gab schon bei der Beschreibung seiner Salze an, dass sie, mit einem Ueberschuss von Alkali behandelt, wieder durch Säuren fällbar werden, wogegen Laurent bei der Behandlung von metawolframsaurem Ammoniak mit Ammoniak in geringer Wärme unverändertes Salz, beim Kochen ein neues Salz (isotungstate) erhielt. Gegen letztere Behauptung wendete sich Lotz.

Ammöniaksalz.

Beim Behandeln des metawolframsauren Ammons mit Ammoniak, sogar in geringer Menge, entsteht beim Zusatz von Chlorbarium sofort eine Trübung von einem sich ausscheidenden Barytsalze, ein Beweis, dass die Ueberführung in ein gewöhnliches Salz der Wolframsäure sofort vor sich geht.

Die normale Umwandlung des Salzes müsste nach der Gleichung $2(H(NH_4)W_2O_7)+6NH_3+2H_2O=4(NH_4)_2WO_4$ verlaufen.

Es würden somit 1124 Theile des Salzes (wasserhaltig) 1002 Theile NH_3 oder 100 Theile Salz 90,747 gr. einer 10% Ammoniakflüssigkeit verlangen.

Demgemäss wurden 3,1697 gr. Salz mit 2,865 gr. Ammonflüssigkeit versetzt, gekocht und mittelst $BaCl^2$ gefällt. Der Barytniederschlag wurde abfiltrirt, sorgfältig gewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen.

Es wurden 4,2448 gr. erhalten.

1,4672 gr. dieses Salzes gaben nach dem Zersetzen durch Salzsäure: 0,8814 gr. $BaSO_4$ entsprechend 39,45% BaO und 0,8767 gr. oder 59,76% WO^3.

Der Niederschlag ist also wolframsaurer Baryt, denn es ist:

	berechnet	gefunden
BaO	39,77	39,45
WO_3	60,23	59,76
	100,00	99,21

4,2448 gr. $BaWO_4$ entsprechen somit 2,5574 gr. WO_3. Es wurden somit dem angewendeten Salz 2,5574 gr. WO_3 entzogen, d. h. statt der berechneten 82,56% WO_3 die aus der metawolframsauren Lösung durch die berechnete Menge Ammoniak entstehen, 80,71% gefunden. Der Vorgang verläuft so mit der Theorie gemäss.

Gleichzeitig ergiebt sich hieraus, dass das normale wolframsaure Ammon, welches bis jetzt nicht kristallisirt erhalten werden konnte, in Lösung existirt.

Einmal spricht hierfür der Verbrauch der berechneten Menge Ammoniak zu Umwandelung des Salzes, dann aber auch die Zusammensetzung des Barytsalzes, da aus Lösungen der sauren Salze das Salz $3BaO,7WO_3$ durch Chlorbarium gefällt wird (Lotz[1])

Beim Abdampfen der mit Ammoniak versetzten Lösung kristallisirte stets das nadelförmige saure Salz. (Nach Laurent isolframsaures Salz.)

Natronsalz.

Beim Natronsalze muss ein Molecül des Salzes durch 3 Molecüle Na_2O in normales Salz übergeführt werden, also sämmtliche Wolframsäure dann durch Zusatz von Chlorbarium niedergeschlagen werden.

1170 Theile Salz erforden 240 Theile NaHO oder 1 gr. Salz 0,2051 gr. NaHO oder 27 Cubikmeter einer titriten Natronlösung die in 100 cc. 0,76 gr. NaHO enthielt.

Das niedergefallene Barytsalz ergab in 0,7311 gr.

0,4337 gr. $BaSO_4$ oder 38,9% BaO und 0,4329 gr. WO_3 oder 59,21%, war also ebenfalls normales Salz (60,23% WO_3 und 39,77% BaO)

Die Ergebnisse stellen sich wie folgt.

1. Angewendetes Salz $Na_2O,4WO_3+10H_2O$	2. Zusatz von Na_2O in Moleculen	3. Cubikcentimetr NaHO	4. Erhaltener Ba WO_4 in gr.	5. derselbe in % von 1 „	6. In Wolframsäure übergeführte Metawolframs. gefunden	7. berechnet
2,3639 gr.	3 Na_2O	63,8	3,1305	132,43	79,76%	79,32%
2,3673 -	2 Na_2O	42.6	2,0865	88,14	53,09%	52,88%
2,3641 -	Na O	21,3	1,0395	43,97	26,48%	26,44%
2,5578 -	Na_2O	23	1.1287	44,13	26,58%	26,44%
2,6534 -	$^2/_3$ Na_2O	15,9	0,7963	30,01	18.07%	17,63%
2,1149 -	$^1/_3$ Na_2O	6,3	0,3159	14,75	8,88%	8,82%

Es wird somit bei Zusatz von 3 Na_2O sämmtliche Metawolframsäure des Salzes nach der Gleichung:

$$HNaW_2O_7+3NaOH = 2(Na_2WO_4)+2H_2O$$

in Wolframsäure übergeführt und es entsteht das normale Salz Na_2WO_4, wofür die Zusammensetzung des Barytsalzes und diejenige der durch Verdunsten mit berechneter Menge NaHO versetzten Lösung erhaltenen Kristalle als $Na_2WO_4+2H_2O$ spricht.

Bei Anwendung der Bruchtheile der berechneten Menge werden proportionale Theile des Salzes in neutrales übergeführt

Barytsalz.

Aus dem Barytsalze wird bei Zusatz von Ammoniak oder Barythydrat sofort ein weisses Pulver abgeschieden, dessen Zusammensetzung sich ebenfalls als normales Barytsalz erwies.

1) Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 61. *S.* 91.

Zur Ueberführung sind gemäss der Gleichung

$$H_2BaW_4O_{14} + 3Ba(OH)_2 = 4BaWO_4 + 4H_2O$$

auf 2243 Theile wasserhaltigen Salzes 460 Theile BaO oder auf 100 : 37,01 Theile erforderlich.

Angewendetes Barytsalz. $BaO,4WO_3+9H_2O$	Molecule BaO	Erhalten $BaWO_4$ in gr.	Uebergeführte Wolframsäure (60,23% des Salzes) gefunden	berechnet
3,0025	$1^1/_2$ BaO	1,8504	37,85%	37,32%
3,0302	3BaO	3,7580	74,64%	74,64%

Auch hier verläuft der Uebergang normal.

Bei Zusatz von Ammoniak wurden folgende Resultate, gemäss der Gleichung:

$$H_2BaW_4O_{14} + 6NH_3 + 2H_2O = BaWO_4 + 3(NH_4)_2O,WO_3$$

erhalten.

1 Angewendetes Salz $H_2BaW_4O_{14}+8H_2O$	2 Angewendet NH_3	3 Erhaltene WO_3 in dem Salz $BaWO_4$ in % von 1 gefunden	berechnet	4 WO_3 als Ammoniaksalz in Lösung gefunden	berechnet
I 3,6495 gr.	Ueberschuss	19,15	18,66	—	—
II 3,1690 gr.	Ueberschuss	19,07	18,66	55,92	55,99
III 3,0056 gr.	Theoretische Menge	19,00	18,66	55,58	55,99

Bei I wurde die Lösung des Ammoniaksalzes durch $BaCl_2$ gefällt, und das Barytsalz analysirt. Es erwies sich wieder als normales Salz, woraus hervor geht, dass auch bei Anwendung von überschüssigem Ammon normales Ammoniaksalz entsteht, dessen Lösung sich jedoch beim Abdampfen in das Salz $5(NH_4)_2O,12WO_3$ zersetzt.

Demgemäss verläuft auch die Ueberführung des Barytsalzes der Theorie gemäss und gilt hierbei das bei den andern Salzen gesagte.

Die Ueberführung der wolframsauren in metawolframsaure Salze.

Beim Kochen des sauren wolframsauren Natrons mit Wolframsäure geht nach Scheibler die gelbe Wolframsäure in ein Hydrat von weisser Farbe über. Zettnow[1]) wies nach, dass dieser Niederschlag natronhaltig sei und giebt ihm die Formel $Na_2O,2WO_3 + 3H_2O$.

Die Analyse dieses Productes genügt jedoch nicht zur Aufstellung einer Formel, und erhielt Marignac[1]) derartige Rückstände, die ziemlich auf die Formel $Na_2O,6WO_3 + 8H_2O$ passen, doch bezweifelt er selbst die Existenz dieser Verbindung, die jedenfalls noch weniger constant als die metawolframsauren Salze wäre.

Wie beim Natronsalz erwähnt, löst sich frisch gefälltes Wolframsäurehydrat in der Lösung des sauren Salzes gänzlich auf, nur muss man Sorge tragen, sie in Wasser aufgerührt, in dünnem Strahle zufliessen zu lassen, gegen Ende des Prozesses nur tropfenweise. Setzt man im Ueberschuss zu, so konnte im Niederschlage Natron nachgewiesen werden, welches dem metawolframsauren Salz entzogen wird, wofür die Ablagerung von Wolframsäure aus so bereiteten, concentrirten metawolframsauren Salzen spricht.

Die Ueberführung verläuft, wie auch durch einen quantitativen Versuch nachgewiesen werden konnte, vollkommen normal und die Abscheidung des unlöslichen natronhaltigen Wolframsäurerückstandes tritt nur beim Kochen concentrirter Lösungen mit getrocknetem Wolframsäurehydrat ein.

Die Zusammensetzung des weisslich-gelben Rückstandes wurde so variirend gefunden, dass derselbe als ein Gemenge anzusehen ist.

Das zur Herstellung der metawolframsauren Salze angewendete Natronsalz $3Na_2O,7WO_3 + 15H_2O$ zerlegt sich beim Schmelzen, wie zuerst von Scheibler gefunden wurde, in zwei andere Salze nach der Gleichung:

$$\underset{\text{I}}{3Na_2O,8WO_3} = \underset{\text{II}}{2Na_2O,3WO_3} + Na_2O,4WO_3$$

das Salz schmilzt zu einer flüssigen Masse von gelber Farbe und erstarrt beim Erkalten zu einer kristallinisch strahligen Masse, aus welcher durch Kochen mit vielem Wasser das Salz I ausgezogen werden kann, während II zurückbleibt.

Dasselbe stellt perlmutterglänzende Schüppchen dar, ist nach Scheibler vollkommen in Wasser unlöslich, wird beim Erhitzen gelb und sintert bei sehr hoher Temperatur zu einer blaugrünen wahrscheinlich durch Reduction entstandenen Masse, zusammen.

Bei andauerndem Kochen mit Wasser, wie es erforderlich ist, die Schmelzprodukte vollkommen von einander zu trennen, erwies sich jedoch das Salz nicht ganz unlöslich, und waren deshalb die Versuche, die Zersetzungspro-

---

1) A. o. O.

ducte des Salzes quantitativ zu bestimmen, vergeblich, denn es differirte der Procentsatz des gefundenen Salzes $Na_2 W_4 O_{13}$ um bis 5%.

Diese quantitative Ermittelung wäre für die Feststellung der Konstitution und Zusammensetzung der sauren wolframsauren Salze von grösstem Interesse.

Scheibler führt an, dass sich das Salz beim Erhitzen unter Druck vollkommen löse, und metawolframsaures Natron aus der Lösung kristallisire. Die Löslichkeit konnte ebenfalls festgestellt werden, allein aus der concentrirten Lösung fiel auf Zusatz von Salzsäure stets Wolframsäure aus; das Salz ist demnach vierfach saures Salz, unterscheidet sich von dem metawolframsauren Natron durch seine Löslichkeit und durch sein Verhalten gegen Säuren.

Nach Marignac[1]) soll sich, wenn die Zersetzung des Salzes $3\ Na_2O\ 7\ WO_3$ bei sehr hoher Temperatur vor sich geht, ein Salz von noch höherem Säuregehalt bilden, doch konnte ich dies nicht bemerken, vielmehr führe ich seine Annahme auf eine unvollkommene Zersetzung des Schmelzproductes bei der Analyse durch Salzsäure zurück, da sich das Salz äusserst schwer und nur bei anhaltendem Kochen vollständig zersetzt.

Die vorliegende Arbeit wurde im anorganischen Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule zu Berlin angefertigt.

Meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Professor Dr. Rammelsberg, dem ich die Anregung zu diesem interessanten Thema verdanke, und Herrn Dr. Julius Philipp sage ich an dieser Stelle für die Freundlichkeit, mit der sie mich stets durch Rathschläge unterstützten, meinen verbindlichsten Dank.

1) Annales de Chimie et Physique, Serie IV, TI.